



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C04B 41/82, 41/88, A61K 6/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/46168 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. August 2000 (10.08.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00910 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Februar 2000 (04.02.00) (30) Prioritätsdaten: 199 04 522.4 4. Februar 1999 (04.02.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ESPE DENTAL AG [DE/DE]; Espe Platz, D-82229 Seefeld (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SUTTOR, Daniel [DE/DE]; Franz-Krämer-Str. 4, D-82229 Seefeld (DE). HAUPT-MANN, Holger [DE/DE]; Weilbergstrasse 32, D-82404 Sindelsdorf (DE). SCHNAGL, Robert [DE/DE]; Von Eichendorff-Strasse 35, D-86899 Landsberg (DE). FRANK, Sybille [DE/DE]; An der Breite 2a, D-82229 Seefeld (DE). (74) Anwälte: ABTIZ, Walter usw.; Postfach 86 01 09, D-81628 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: COLORING CERAMICS BY WAY OF IONIC OR COMPLEX-CONTAINING SOLUTIONS (54) Bezeichnung: EINFÄRBUNG VON KERAMIKEN MITTELS IONISCHER ODER KOMPLEXHALTIGER LÖSUNGEN (57) Abstract <p>The invention relates to the coloration of ceramics by way of ionic or complex-containing solutions. The solutions preferred for this purpose contain defined concentrations of at least one of the salts or complexes of the rare earth elements or of the elements of the subgroups. The invention further relates to a kit that comprises at least one reservoir bottle containing such a coloration solution, a container for the coloration and optionally a sieve.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft das Einfärben von Keramiken mittels ionischer oder komplexhaltiger Lösungen. Hierfür bevorzugte Lösungen enthalten definierte Konzentrationen mindestens eines der Salze oder Komplexe der Seltenerden-Elemente oder der Elemente der Nebengruppen. Die Erfindung betrifft auch einen Kit, der mindestens eine Vorratsflasche mit einer solchen Einfärbelösung, ein Behältnis für das Einfärben sowie gegebenenfalls ein Sieb umfasst.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Sengal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Einfärbung von Keramiken mittels ionischer oder komplexhaltiger Lösungen

Die Erfindung betrifft die Einfärbung von Keramiken mittels ionischer oder komplexhaltiger Lösungen. Im besonderen betrifft die Erfindung die Einfärbung von Dentalkeramiken auf Zirkonoxidbasis mittels Lösungen von Seltenerdenmetallen und Nebengruppenelementen.

Keramiken werden aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften bei der Erstellung von hochwertigem Zahnersatz sehr geschätzt. Aluminium- und Zirkonoxidkeramiken sind im Medizinbereich seit langem die Materialien der Wahl (Sonderdruck aus Industrie Diamanten Rundschau, IDR 2/1993, „Aluminium- und Zirkonoxidkeramik in der Medizin“). Im Dentalbereich gibt es eine Vielzahl von Publikationen, die sich mit der Verwendung von Keramiken zur Herstellung von Prothesen beschäftigen. Ebenso sind diverse Keramiksysteme bereits auf dem Dentalmarkt verfügbar (CEREC, Fa. Siemens; Procera, Fa. Nobel-Biocare).

Insbesondere im Dentalbereich spielen aber nicht nur die mechanischen Parameter eine große Rolle, sondern besonders auch die Ästhetik. Transluzenz und Farbgebung der Gerüst- oder Verblendkeramiken sind wichtig, um dem Patienten ein natürliches Aussehen seines künstlichen Zahnersatzes zu ermöglichen.

Zahnersatz wird üblicherweise aus einem Gerüst und einer Verblendung hergestellt.

Bei den bisher bekannten Systemen kann nur eine oberflächliche individuelle Einfärbung des Grundgerüsts durch den Zahntechniker vorgenommen werden, dabei sind die ästhetischen Gestaltungsmöglichkeiten eingeschränkt.

- 2 -

Um ein natürliches Erscheinungsbild der Prothese zu erzielen, muß die Zahnfarbe und die Transluzenz über mehrere Schichten hinweg, beginnend mit dem Gerüst, simuliert werden.

- 5 Das natürliche Erscheinungsbild einer Prothese wird gewährleistet durch eine möglichst hohe freie Weglänge $z = x + y + m$ des einfallenden Lichtes durch die Schicht (x) der Verblendkeramik und Schicht (m) der Gerüstkeramik und ggf. einer Zwischenschicht (y).
- 10 Herkömmliche Systeme müssen zur Veränderung des Grundfarbtones der Gerüstkeramik mit färbenden Zwischenschichten, beispielsweise Opaquer-Linern, arbeiten, die keine oder stark verringerte Transluzenz aufweisen; die freie Weglänge des Lichtes verringert sich um die Dicke der Gerüstkeramik (m) und der Zwischenschicht (y) auf $z = x$. Eine Beschreibung dieser Vorgehensweise ist
- 15 z. B. in den Gebrauchsinformationen der Fa. Vita zum System Vita-Dur α oder der Fa. DUCERA mit dem System ALL Ceram zu finden.

Derartige Systeme verwenden als Zwischenschicht Farbpasten bzw. Farbsuspensionen, die in mehreren Arbeitsgängen vom Zahntechniker auf das

20 Gerüst aufgebracht und abschließend im Ofen gebrannt werden.

Dieser Vorgang ist nicht nur zeitaufwendig, sondern auch kostenintensiv.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein System zur Einfärbung von

25 Keramik, insbesondere keramischem Zahnersatz, bereitzustellen, das eine optimale Ästhetik bei minimalem Arbeitsaufwand und bei minimierten Kosten gewährleistet.

Überraschend wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zum Einfärben von

30 Keramiken im porösen oder saugfähigen Zustand, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Keramiken transluzent sind und zum Einfärben Metallionen-Lösungen oder Metallkomplex-Lösungen verwendet werden. Hierfür bevorzugte Lösungen

- 3 -

enthalten definierte Konzentrationen mindestens eines der Salze oder Komplexe der Seltenerden-Elemente oder der Elemente der Nebengruppen.

Die Lösungen sind vorzugsweise auf wäßriger oder alkoholischer Basis.

- 5 Geeignete Salze oder Komplexe sind bevorzugt solche aus der Gruppe der Seltenerden oder der II. oder VIII. Nebengruppe, insbesondere Pr, Er, Fe, Co, Ni, Cu.

- Bevorzugt sind Salze oder Komplexe mit anorganischen Gegenionen wie z. B.
- 10 Cl^- , Br^- , J^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , ClO_4^- , ONC^- , SCN^- wobei auch Oxokomplexe saurer oder basischer Salze gemeint sein können, nicht aber Doppelsalze mit einem Element der 1. oder 2. Hauptgruppe. Desweiteren sind Salze oder Komplexe mit organischen Ionen oder Liganden bevorzugt, die 1 bis 30 C-Atome und eine Anzahl von 1 bis 10 Heteroatome, wie O, N, S, enthalten. Im einzelnen
- 15 sind dies Alkoxide oder Salze organischer Säuren. Bevorzugt sind hier unter den Alkoxiden die Salze der C_1 - C_{10} -Alkanole, insbesondere die Methoxide, Ethoxide, n- und i-Propoxide und n-, i-, sek- bzw. tert-Butoxide. Unter den Salzen organischer Säuren sind diejenigen von Mono-, Di- und Tri- C_1 - C_{20} -Carbonsäuren bevorzugt, insbesondere Formiat, Acetat, Malat, Maleat, Maleinat, Tartrat, Oxalat.
- 20 Zuletzt sind auch Komplexbildner unter den Liganden zu verstehen, die dazu dienen, die Metallsalze in ihrer Oxidationsstufe und in Lösung zu stabilisieren. Diese können organische C_2 - C_{20} -Moleküle mit bis zu 10 Heteroatomen O, N oder S, darunter insbesondere EDTA und seine Salze, NTA, Salicylsäure, Phenole, 5-Sulfosalicylsäure etc., sein.

25

Bevorzugt sind wäßrige oder alkoholische Lösungen von Pr, Er, Fe, beispielsweise als Chloride, Acetate oder Alkoholate.

- Die Ionen oder Komplexe werden vorzugsweise in Konzentrationen von 0,0001
- 30 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,001 bis 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,01 bis 7 Gew.-% eingesetzt.

- 4 -

Unter Keramiken und Dentalkeramiken werden hier alle hochfesten Oxide der Elemente der Hauptgruppen II, III und IV und der Nebengruppen III und IV sowie deren Mischungen verstanden, insbesondere Al_2O_3 , ZrO_2 , sowohl teil- als auch vollstabilisiert, MgO , TiO_2 und deren Mischungen. Insbesondere werden unter
5 Keramiken und Dentalkeramiken transluzente Keramiken verstanden.

Überraschend hierbei ist ferner, daß die Farbtiefe der Einfärbung nicht von der Einwirkdauer der Lösung, sondern nur von deren Konzentration abhängig ist. Dies ist besonders vorteilhaft, da der Zahntechniker nicht auf sekundengenaue
10 Einwirkzeiten fixiert ist, sondern seine Arbeiten innerhalb gewisser Toleranzen beliebig lange mit den erfindungsgemäßen Lösungen behandeln kann. Die Einwirkdauer der Lösung kann theoretisch beliebig lange sein. Sie ist nur abhängig von anderen Effekten in der Lösung, beispielsweise pH-Wert-Änderungen oder Freisetzung von Ionen, die den Färbeprozess behindern
15 können. So ergibt sich im allgemeinen eine Einwirkdauer, bis zu der die Farbtiefe der Einfärbung sich nicht verändert, von einigen Stunden. Die Einwirkdauer beträgt vorzugsweise unter 2 Stunden, insbesondere unter 1 Stunde und besonders bevorzugt unter 20 Minuten.

Vorteilhafterweise kann durch die vorliegende Erfindung die oben erwähnte Zwischenschicht (y) komplett entfallen, da bereits die Gerüstkeramik durch die erfindungsgemäßen Lösungen individuell eingefärbt werden kann. Es entfällt daher ein zusätzlicher kosten- und zeitintensiver Schritt des Aufbrennens der Zwischenschicht. Dem einfallenden Licht steht nun die freie Weglänge $z = x + y +$
20 m zur Verfügung, da der Weg nicht mehr durch die Zwischenschicht unterbrochen wird.
25

Die erfindungsgemäßen Lösungen können neben den Salzen oder Komplexen der Seltenerden-Elemente oder der Nebengruppenelemente auch
30 Stabilisierungsmittel, wie Komplexbildner, Malhilfsmittel sowie organische Farbpigmente zur Erleichterung der Farbabstimmung durch den Zahntechniker enthalten.

- 5 -

Als Stabilisierungsmittel geeignet sind Komplexbildner, wie Ethylendiamintetra-
essigsäure. Unter Malhilfsmitteln sind beispielsweise temporäre Bindemittel und
Thixotropiemittel, wie Polyglykole, Polysaccharide, Polyethylenglykole,
5 Polyvinylalkohole, hydrierte Rizinusöle, zu verstehen.

Aufgrund der niedrigen Konzentrationen an farbgebenden Ionen oder Komplexen
innerhalb der erfindungsgemäßen Lösungen und der damit verbundenen
schlechten optischen Erkennbarkeit des aufgetragenen Farbtons, können auch
10 organische Pigmente zur Erleichterung der Farbabstimmung durch den
Zahntechniker zugesetzt werden. Besonders hilfreich sind diese Zusätze bei der
bereichsweisen Applikation der Lösungen über Applikationsinstrumente. Die
Zusätze sind so zu wählen, daß sie beim Brennen der prothetischen Arbeit
rückstandsfrei zerstört werden.

15

Die erfindungsgemäßen Lösungen können auf folgende Weisen auf die
vorgesinterten bzw. saugfähigen Keramiken aufgebracht werden:

1. Tauchen der Keramik in Lösungen definierter Konzentrationen;
- 20 2. Auftragen der Lösungen auf die Keramik mittels geeigneter
Applikationsinstrumente, beispielsweise Pinsel, Tupfer;
3. Auftragen der Lösungen auf die Keramik mittels Sprühverfahren.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Wandstärken von bis zu 10 mm,
25 bevorzugt 7 mm, durchgehend eingefärbt werden. Insbesondere im dentalen
Bereich bei der Herstellung von Kronen und Brücken sind Abmessungen von 10
mm, bevorzugt 7 mm, für den Durchmesser eines Werkstückes und 7 mm,
bevorzugt 5 mm, für die Höhe eines Werkstückes möglich. Diese mm-Angaben
beziehen sich auf die Dicken der einfärbbaren Wandstärken der dentalen
30 Werkstücke. Natürlich sind auch Werkstücke außerhalb der hier angegebenen
Grenzen im Umfang der Erfindung enthalten.

- 6 -

Vorzugsweise werden die Keramiken vollständig durchgefärbt.

Die Erfindung betrifft auch einen Kit, umfassend

- (i) mindestens eine Vorratsflasche mit einer Metallionen- oder Metallkomplex-
5 Lösung für das Einfärben von Keramiken,
- (ii) ein Behältnis für das Einfärben, und
- (iii) gegebenenfalls ein Sieb.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert, ohne daß sie
10 dadurch beschränkt sein soll.

Konzentrationsabhängige Einfärbung von durch 3 Mol Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid

15

Zur Herstellung der Lösungen werden die entsprechenden Mengen Farbreagenz
in Wasser gelöst. Keramikkörper werden darin 5 min tauchgebadet und
anschließend getrocknet und gesintert. Die Proben werden anschließend für die
20 Farbmessung geschliffen und poliert. Der Farbbestimmung liegen folgende
Parameter zugrunde:

- Opazitätswert O: Maß für die Transparenz (0% ist voll transparent, 100% ist
opak);
- 25 L*-Wert: Helligkeit (100: vollständige Reflexion; 0: keine Reflexion);
a*-Wert: Rot-Grünverschiebung (+a: rot; -a: grün);
b*-Wert: Gelb-Blauverschiebung (+b: gelb; -b: blau);

Meßgerät: Fa. HunterLab, LabScan Spectrocolorimeter;

30 Meßmethode: Cielab (Farbe); Opazität nach ASTM D2805 / TAPPI T425 / TAPPI
T519.

- 7 -

Zum Nachweis der Unabhängigkeit der Farbintensität von der Einwirkdauer der Lösung werden bei fester Lösungskonzentration verschiedene Einwirkzeiten zugrundegelegt und die Farbbestimmung analog durchgeführt.

- 5 Als Material wurde käufliche Zirkonoxidkeramik der Firma Tosoh, Japan vom Typ TZ3YE verwendet.

Einfärbung mit Fe(III)Cl_3 -Lösungen

Konzentration Lösung [Gew.-%]	L*	a*	b*	O
0	85,67	-0,97	1,51	91,4
0,1	83,93	-1,67	5,15	92,36
0,3	79,04	-1,52	22,35	95,1
0,5	75,37	1,16	25	95,32
0,75	74,01	1,72	25,91	96,51
1	72,25	2,83	24,67	97,79

10

Einfärbung mit Pr(III)Acetat -Lösungen

Konzentration Lösung [Gew.-%]	L*	A*	b*	O
0,1	81,02	-3,60	24,98	89,98
0,25	80,80	-3,02	34,17	91,40
0,75	74,85	4,77	47,31	92,11

15

Ergebnis: Über die Konzentration der Lösung kann die Intensität der Farbe gesteuert werden.

- 8 -

Abhängigkeit der Farbintensität von der Einwirkdauer

Lösungskonzentration: 0,75 Gew.-% Fe (III) Cl – Lösung

Einwirkdauer	L*	a*	b*	O
2 Minuten	75,18	0,32	20,15	96,05
5 Minuten	76,06	-0,42	21,4	95,86
10 Minuten	75,18	-0,09	22,4	96,08
20 Minuten	75,80	-0,21	23,11	96,37

5

Ergebnis: Die Einwirkdauer hat keinen Einfluß auf die Farbintensität.

- 9 -

Patentansprüche

1. Verfahren zum Einfärben von Keramiken im porösen oder saugfähigen Zustand, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramiken transluzent sind und
5 zum Einfärben Metallionen-Lösungen oder Metallkomplex-Lösungen verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
10 Dentalkeramiken eingefärbt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die
Lösungen mindestens eines der Ionen oder Komplexe der Seltenerden-
Elemente oder Nebengruppen enthalten.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen
Pr, Er, Fe, Co, Ni oder Cu enthalten.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß als
20 Salze Chloride, Acetate oder Alkohole sowie Oxokomplexe verwendet
werden.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
gekennzeichnet, daß Dentalkeramiken im vorgesinterten Zustand
verwendet werden.
- 25 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch
gekennzeichnet, daß Dentalkeramiken auf Zirkonoxid- oder
Aluminiumoxidbasis verwendet werden.
- 30 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
gekennzeichnet, daß die ionischen oder komplexhaltigen Lösungen auf
wäßriger oder alkoholischer Basis sind.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Einwirkdauer der ionischen oder komplexhaltigen Lösungen im Stundenbereich, insbesondere unter 2 Stunden, ganz besonders unter 1 Stunde und besonders bevorzugt unter 20 Minuten liegt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Lösungen 0,001 bis 15 Gew.-% beträgt.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Einfärben durch Tauchen der Keramik in die Lösungen, durch Auftragen der Lösungen auf die Keramik mit Hilfe von Applikationsinstrumenten oder durch Aufsprühen der Lösungen auf die Keramik erfolgt.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die einzufärbenden Keramiken einen Durchmesser von 10 mm, vorzugsweise 7 mm, und eine Höhe von 7 mm, vorzugsweise 5 mm, besitzen.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramiken vollständig durchgefärbt werden.
14. Kit, umfassend
- (i) mindestens eine Vorratsflasche mit einer Metallionen- oder Metallkomplex-Lösung für das Einfärben von Keramiken,
 - (ii) ein Behältnis für das Einfärben, und
 - (iii) gegebenenfalls ein Sieb.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/00910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B41/82 C04B41/88 A61K6/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 329 565 A (M. SADOUN ET AL.) 23 August 1989 (1989-08-23)	14
A	column 2, line 35 - line 61; claims 1,4,13,14; examples 1-3	1-13
A	DE 34 24 777 A (KYUSHU REFRACTORIES CO., LTD.) 17 January 1985 (1985-01-17) page 10, line 2 - line 16; claims 1-10	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May 2000

Date of mailing of the international search report

19/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hauck, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/00910

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 329565	A	23-08-1989	FR 2627377 A	25-08-1989
			AT 114952 T	15-12-1994
			DE 68919724 D	19-01-1995
			DE 68919724 T	22-06-1995
			JP 2021857 A	24-01-1990
			US 5011403 A	30-04-1991
DE 3424777	A	17-01-1985	JP 1771454 C	30-06-1993
			JP 4035442 B	11-06-1992
			JP 60028911 A	14-02-1985
			JP 1721979 C	24-12-1992
			JP 4006657 B	06-02-1992
			JP 60096544 A	30-05-1985
			US 4626514 A	02-12-1986
			US 4681633 A	21-07-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. nales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00910

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C04B41/82 C04B41/88 A61K6/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 329 565 A (M. SADOUN ET AL.) 23. August 1989 (1989-08-23)	14
A	Spalte 2, Zeile 35 - Zeile 61; Ansprüche 1,4,13,14; Beispiele 1-3	1-13
A	DE 34 24 777 A (KYUSHU REFRACTORIES CO., LTD.) 17. Januar 1985 (1985-01-17) Seite 10, Zeile 2 - Zeile 16; Ansprüche 1-10	1-4



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Mai 2000

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

19/05/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Hauck, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 00/00910

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 329565 A	23-08-1989	FR 2627377 A	25-08-1989
		AT 114952 T	15-12-1994
		DE 68919724 D	19-01-1995
		DE 68919724 T	22-06-1995
		JP 2021857 A	24-01-1990
		US 5011403 A	30-04-1991
DE 3424777 A	17-01-1985	JP 1771454 C	30-06-1993
		JP 4035442 B	11-06-1992
		JP 60028911 A	14-02-1985
		JP 1721979 C	24-12-1992
		JP 4006657 B	06-02-1992
		JP 60096544 A	30-05-1985
		US 4626514 A	02-12-1986
		US 4681633 A	21-07-1987